

⑫ 公開特許公報(A) 平2-40374

⑤ Int. Cl.⁵C 07 D 307/87
A 01 N 43/12
C 07 D 409/12

識別記号

3 0 7 A

庁内整理番号

7822-4C
7215-4H
6742-4C

⑬ 公開 平成2年(1990)2月9日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 置換ヘテロ環カルボン酸誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする農園芸用殺菌剤

⑰ 特 願 昭63-189117

⑱ 出 願 昭63(1988)7月28日

⑲ 発 明 者 森 達 哉 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社
内
⑲ 発 明 者 大 住 忠 司 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社
内
⑲ 発 明 者 西 田 寿 美 雄 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社
内
⑲ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地
⑲ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 瀬 外1名
最終頁に続く

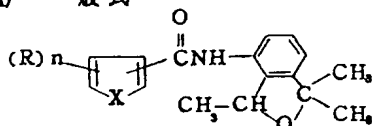
明 細 書

1. 発明の名称

置換ヘテロ環カルボン酸誘導体、その製造法
およびそれを有効成分とする農園芸用殺菌剤

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



〔式中、Rはメチル基またはハロゲン原子を表わし、Xは酸素原子または硫黄原子を表わし、nは1～8の整数を表わす。〕

で示される置換ヘテロ環カルボン酸誘導体。

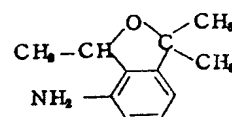
(2) 一般式



〔式中、Rはメチル基またはハロゲン原子を表わし、Xは酸素原子または硫黄原子を表わし、nは1～8の整数を表わす。〕

で示される置換ヘテロ環カルボン酸またはその

反応性誘導体と式



で示される1,1,8-トリメチル-2-オキサ-4-アミノインゲンとを反応させることを特徴とする請求項1記載の置換ヘテロ環カルボン酸誘導体の製造法。

(8) 請求項1記載の置換ヘテロ環カルボン酸誘導体を有効成分として含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤。

8. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、置換ヘテロ環カルボン酸誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする農園芸用殺菌剤に関する。

<従来の技術>

或る種のカルボン酸アニリド誘導体に殺菌活性が認められることはG. A. Whites; Pesticide Biochemistry and Physiology 14, 26

(1980)、同 5, 880 (1975)、同 25, 188 (1986)、J. L. Huppertz; Aust. J. Chem., 86, 185 (1988)、E. H. Pommer; Proceedings of the 2nd International IUPAC Congress of Pesticide Chemistry 5, 897 (1971) 等の文献に記載されている。
 < 発明が解決しようとする問題点 >

しかしながら、これらの文献に例示されている化合物は効力等の点で不充分であり、必ずしも満足すべきものとは言えず、かかる欠点の少ない薬剤の開発が望まれている。

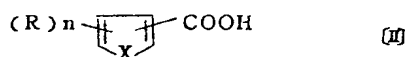
< 問題点を解決するための手段 >

本発明者らは、このような状況に鑑み、優れた殺菌活性を有する化合物を開発すべく種々検討した結果、下記一般式(I)で示される置換ヘテロ環カルボン酸誘導体、特にその1, 1, 8-トリメチル-2-オキサ-4-アミノインダン誘導体が、上述のような欠点の少ない優れた殺菌活性を有することを見出し、本発明に至った。
 すなわち、本発明は、一般式

ガイモ、ビートのリゾクトニア病 (*Rhizoctonia solani*)、ナシの赤星病 (*Gymnosporangium haraeaeum*)、リンゴの黒星病 (*Venturia inaequaris*)、牧草、芝生等の葉腐病 (*Rhizoctonia solani*)、白絹病 (*Corticium rolfsii*)、葉さび病 (*Uromyces trifolii*)、雪腐病 (*Typhula incarnata*, *T. ishikariensis*) 等が挙げられる。

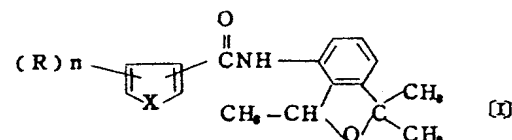
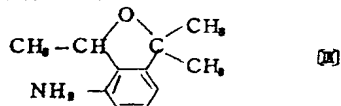
次に本発明化合物の製造法について詳しく説明する。

本発明化合物は、例えば一般式



[式中、R, X および n は前記と同じ意味を要す。]

で示される置換ヘテロ環カルボン酸またはその反応性誘導体と式



[式中、R はメチル基またはハロゲン原子を表わし、X は酸素原子または硫黄原子を表わし、n は 1 ~ 8 の整数を表わす。]

で示される置換ヘテロ環カルボン酸誘導体 (以下、本発明化合物と称する。)、その製造法およびそれを有効成分として含有する農園芸用殺菌剤を提供するものである。

本発明化合物が優れた効力を有する植物病害としては、たとえばイネの紋枯病 (*Rhizoctonia solani*)、疑似紋枯病 (*Rhizoctonia oryzae*, *R. solani* B 型)、ムギ類のさび病 (*Puccinia striiformis*, *P. graminis*, *P. recondita*, *P. hordei*)、雪腐病 (*Typhula incarnata*, *T. ishikariensis*)、裸黒穂病 (*Ustilago tritici*, *U. nuda*)、各種作物の立枯病 (*Rhizoctonia solani*)、白絹病 (*Corticium rolfsii*)、ジャ

で示される 1, 1, 8-トリメチル-2-オキサ-4-アミノインダンとを反応させることによって製造することができる。

上記反応に於いて、溶媒は必ずしも必要ではないが、用いられる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、クロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、水等であり、好ましくは、テトラヒドロフランが挙げられる。

上記反応に用いられる試剤の量は、式(III)で示される 1, 1, 8-トリメチル-2-オキサ-4-アミノインダン 1 当量に対して、一般式(II)で示される置換ヘテロ環カルボン酸またはその反応性誘導体は、0.4 ~ 1.5 当量、好ましくは、

0.5 ~ 1.1 当量の範囲である。

上記反応温度は任意にとりうるが通常0℃から反応液の還流温度が好ましい。

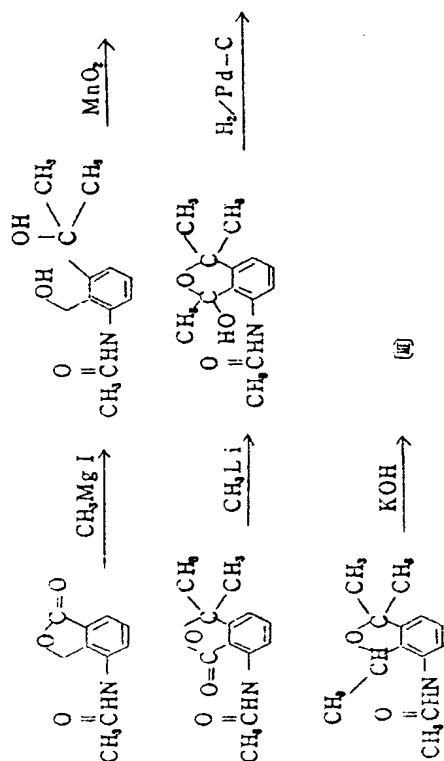
使用する一般式(Ⅲ)で示される置換ヘテロ環カルボン酸あるいはその反応性誘導体としては、対応するカルボン酸、酸無水物、酸塩化物、酸臭化物、カルボン酸エステル等をあげることができ、使用する一般式(Ⅲ)で示される置換ヘテロ環カルボン酸あるいはその反応性誘導体に応じて適当な反応助剤の存在下に反応させることができる。たとえば、カルボン酸を使用する場合には、1-(8-ジメチルアミノプロピル)-8-エチルカルボジイミドメチオダイド、ジシクロヘキシルカルボジイミド等が使用でき、またカルボン酸エステルを使用する場合には、水酸化ナトリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等が使用できる。さらに酸ハロゲン化物または酸無水物を使用する場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、ピリジン等

を使用することができる。

これら反応助剤は通常触媒量から2当量の範囲で使用されるが、好ましくは0.95 ~ 1.1当量で反応を行なうことができる。

反応終了後は、反応助剤あるいはその反応生成物をろ過あるいは水洗等により除去し、溶媒を留去すれば一般式(Ⅲ)で示される置換ヘテロ環カルボン酸誘導体を得ることができ、必要に応じ、クロマトグラフィー、再結晶等の操作に付することにより、さらに精製することもできる。

尚、本発明化合物の原料である式(Ⅲ)で示される化合物は、例えば、Jean Vène and Jean Tirouflet, Compt. rend. 281, 911~12 (1950)に記載されている4-アセトアミノフタライドから出発して、次のような経路で合成することができる。



本発明化合物を殺菌剤の有効成分として用いる場合は、他の何らの成分も加えずそのまま用いてもよいが、通常は、固体担体、液体担体、界面活性剤その他の製剤用補助剤と混合して、乳剤、水和剤、懸濁剤、粒剤、粉剤、液剤等に製剤して用いる。

これらの製剤には有効成分として本発明化合物を、重量比で0.1 ~ 99.9%、好ましくは0.2 ~ 80%含有する。

固体担体としては、カオリンクレー、アッタパルジャイトクレー、ペントナイト、酸性白土、パイロフィライト、タルク、珪藻土、方解石、トウモロコシ穂軸粉、クルミ殻粉、尿素、硫酸アンモニウム、合成含水酸化珪素等の微粉末あるいは粒状物があげられ、液体担体としては、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、イソプロパノール、エチレングリコール、セロソルブ等のアルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルスルホキシド、

アセトニトリル、水等があげられる。

乳化、分散、湿展等のために用いられる界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、アルキル（アリアル）スルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルりん酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤等があげられる。製剤用補助剤としては、リグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリビニルアルコール、アラビアガム、CMC（カルボキシメチルセルローズ）、PAP（酸性りん酸イソプロピル）等があげられる。

これらの製剤は、希釈せずそのまま、または例えば水で希釈して植物体に直接施用するか、あるいは土壤に施用する。

施用する場合、その施用濃度は、0.001～1%、好ましくは、0.005～0.5%であり、粒剤、粉剤等は、なんら希釈することなくそのまま施用する。

<発明の効果>

本発明化合物は、種々の植物病原菌、特に担子菌類に属する微生物による植物病害に対して卓効を示すことから、殺菌剤の有効成分として種々の用途に用いることができる。

<実施例>

以下に、本発明を製造例、製剤例および試験例によりさらに詳しく説明する。

まず、製造例を示す。

製造例1（化合物(8)の合成）

1, 1, 8-トリメチル-2-オキサ-4-アミノインダン80mgおよびピリジン89mgをテトラヒドロフラン5mlに溶解させ、氷冷下、内温5℃以下で攪拌しながら、2, 4-ジメチルフラン-8-カルボン酸クロライド78mgをテトラヒドロフラン2mlに溶解させた液を滴下した。

さらに詳しくは、上記製剤を植物体へ散布または散粉するか、土壤表面へ散布、散粉または散粒するか、あるいは必要に応じてその後さらに土壤と混和するなど種々の形態で使用できる。

また、種子処理剤として用いる場合には、種子粉衣処理、種子浸漬処理等して用いることができる。また、他の殺菌剤と混合して用いることにより、殺菌効力の増強をも期待できる。さらに、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、除草剤、植物生長調節剤、肥料、土壤改良剤と混合して用いることもできる。

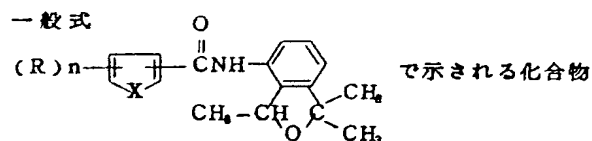
なお、本発明化合物は、水田、畑地、果樹園、牧草地、芝生地等の殺菌剤の有効成分として用いることができる。

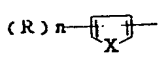


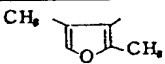
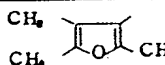


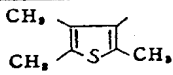
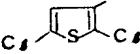
本発明化合物を殺菌剤の有効成分として用いる場合、その施用量は、気象条件、製剤形態、施用時期、方法、場所、対象病害、対象作物等によっても異なるが、通常1アールあたり0.5～100g、好ましくは、1～50gであり、乳剤、水和剤、懸濁剤、液剤等を水で希釈して

その後、室温で一晩撹拌し、次いで水およびクロロホルムを加えて抽出した。有機層は5%塩酸、水で洗浄した後、乾燥し、濃縮した。残渣をシリカゲル薄層クロマトグラフィーで精製することにより、N-(1, 1, 8-トリメチル-2-オキサ-4-インダン)-2, 4-ジメチルフラン-8-カルボン酸アミド116mgを得た。

上記のような製造法によって製造できる本発明化合物のいくつかを第1表に示す。

第 1 表



| 化合物番号 | (R) _n -  | 融点(℃) |
|-------|--|-------|
| (1) |  | 182.2 |
| (2) |  | 146.4 |
| (3) |  | 180.1 |
| (4) |  | 51.4 |
| (5) |  | 112.8 |
| (6) |  | ガラス状 |
| (7) |  | 46.5 |
| (8) |  | |

各々を得る。

製剤例 4

本発明化合物(1)～(8)の各々25部、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート8部、CMC8部、水69部を混合し、粒度が5ミクロン以下になるまで湿式粉碎して有効成分25%の懸濁剤各々を得る。

製剤例 5

本発明化合物(1)～(8)の各々2部、カオリンクレー88部およびタルク10部をよく粉碎混合して有効成分2%の粉剤各々を得る。

製剤例 6

本発明化合物(1)～(8)の各々10部、ポリオキシエチレンステリルフェニルエーテル1部、水89部を混合し、有効成分10%の液剤各々を得る。

次に本発明化合物が殺菌剤の有効成分として有用であることを試験例で示す。なお、本発明化合物は、第1表の化合物番号で示し、比較対照に用いた化合物は第2表の化合物記号で示す

次に製剤例を示す。なお、本発明化合物は第1表の化合物番号で示す。部は重量部である。

製剤例 1

本発明化合物(1)～(8)の各々50部、リグニンスルホン酸カルシウム8部、ラウリル硫酸ナトリウム2部および合成含水酸化珪素45部をよく粉碎混合して有効成分50%の水和剤各々を得る。

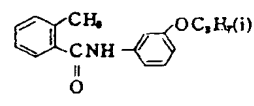
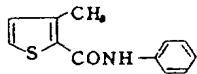
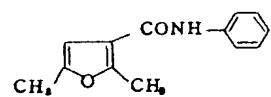
製剤例 2

本発明化合物(1)～(8)の各々10部、ポリオキシエチレンステリルフェニルエーテル14部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム6部、キシレン70部をよく混合して有効成分10%の乳剤各々を得る。

製剤例 8

本発明化合物(1)～(8)の各々2部、合成含水酸化珪素1部、リグニンスルホン酸カルシウム2部、ペントナイト80部およびカオリンクレー65部をよく粉碎混合し、水を加えてよく練り合わせた後、造粒乾燥して有効成分2%の粒剤

第 2 表

| 化合物番号 | 化 学 構 造 式 | 備 考 |
|-------|---|--|
| A |  | 市販殺菌剤 メプロニル |
| B |  | Pesticide Biochemistry and Physiology 5,880(1975) に記載の化合物 |
| C |  | Proceedings of the 2nd Inter- national IUPAC Congress of Pesticide Chemi- stry 5,897(1971) に記載の化合物 |

第 8 表

| 供試化合物 | 有効成分施用濃度 (ppm) | 防除効力 |
|-------|----------------|------|
| (2) | 50 | 5 |
| (8) | 50 | 5 |
| (4) | 50 | 5 |
| (5) | 50 | 5 |
| (6) | 50 | 5 |
| A | 50 | 8 |
| B | 50 | 1 |
| C | 50 | 2 |

また防除効力は、調査時の供試植物の発病状態すなわち葉、茎等の菌叢、病斑の程度を肉眼観察し、菌叢、病斑が全く認められなければ「5」、10%程度認められれば「4」、80%程度認められれば「3」、50%程度認められれば「2」、70%程度認められれば「1」、それ以上で化合物を供試していない場合の発病状態と差が認められなければ「0」として、0～5の6段階に評価し、0、1、2、3、4、5で示す。

試験例 1 イネ紋枯病予防効果試験

プラスチックポットに砂壤土を詰め、イネ(近畿88号)を播種し、温室内で20日間育成した。4～5葉が展開したイネの幼苗に、製剤例2に準じて乳剤にした供試化合物を、水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に充分付着するように茎葉散布した。散布4時間後、イネ紋枯病菌の含菌寒天片を貼付接種した。接種後28℃、多湿下で4日間育成し、防除効力を調査した。その結果を第8表に示す。

試験例 2 イネ紋枯病浸透移行効果試験

プラスチックポットに砂壤土を詰め、イネ(近畿88号)を播種し、温室内で8週間育成した。4～5葉が展開したイネに、製剤例1に準じて水和剤にした供試化合物を、水で希釈し、その所定量を土壌に灌注後7日間温室内で育成し、イネ紋枯病菌含菌寒天片を貼付接種した。接種後28℃、多湿下で4日間育成し、防除効力を調査した。

その結果を第4表に示す。

第 4 表

| 供試化合物 | 有効成分施用量 (g/10a) | 防除効力 |
|-------|-----------------|------|
| (1) | 200 | 5 |
| (5) | 200 | 5 |
| (6) | 200 | 5 |
| A | 200 | 8 |
| B | 200 | 0 |
| C | 200 | 0 |

試験例 8 インゲン白絹病予防効果試験

プラスチックポットにあらかじめふすま培地で培養した白絹病原菌を砂壤土とよく混合し詰めた。その上にインゲン(大正金時)を播種した。製剤例1に準じて水和剤にした供試化合物を水で希釈し、その所定量を土壌に灌注した。灌注後8週間温室内で育成し、地際部の茎の発病程度により防除効力を調査した。その結果を第5表に示す。

第 5 表

| 供試化合物 | 有効成分施用量 (g/10a) | 防除効力 |
|-------|-----------------|------|
| (1) | 500 | 5 |
| (2) | 500 | 5 |
| (8) | 500 | 5 |
| (4) | 500 | 5 |
| (5) | 500 | 5 |
| (6) | 500 | 5 |
| A | 500 | 8 |
| B | 500 | 1 |
| C | 500 | 1 |

試験例 4 コムギ赤さび病治療効果試験

プラスチックポットに砂壤土を詰め、コムギ(農林78号)を播種し、温室内で10日間育成した。第2～8葉が展開したコムギの幼苗にコムギ赤さび病菌の胞子を接種した。接種後23℃多湿下で1日育成し、製剤例2に準じて乳剤にした供試化合物を、水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に充分付着するように茎葉散布

した。散布後28℃照明下で7日間育成し、防除効力を調査した。その結果を第6表に示す。

第 6 表

| 供試化合物 | 有効成分施用濃度(ppm) | 防除効力 |
|-------|---------------|------|
| (1) | 5 0 0 | 5 |
| (2) | 5 0 0 | 5 |
| (3) | 5 0 0 | 5 |
| (4) | 5 0 0 | 5 |
| (5) | 5 0 0 | 5 |
| (6) | 5 0 0 | 5 |

第1頁の続き

⑦発 明 者 中 村 茂 雄 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社
内
⑦発 明 者 前 田 清 人 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社
内
⑦発 明 者 高 野 仁 孝 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社
内

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Open patent official report (A)

(11) Patent application public presentation

Heisei 2-40374

(43) Public presentation

February 9, Heisei 2 (1990)

(54) The name of invention

The disinfectant for plantation arts which makes an active ingredient a substitution hetero ring carboxylic acid derivative, its manufacturing process, and it

(21) Application for patent

Showa 63-189117

(22) Application

July 28, Showa 63 (1988)

(72) Inventor

Tatsuya Mori

(72) Inventor

Tadashi Osumi

(72) Inventor

Sumio Nishida

(71) Applicant

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

The last page is followed.

Specification

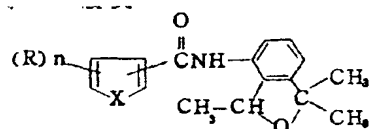
1. Name of Invention

The disinfectant for plantation arts which makes an active ingredient a substitution hetero ring carboxylic acid derivative, its manufacturing process, and it

2. Claim

(1)

The substitution hetero ring carboxylic acid derivative shown by the following general formula.

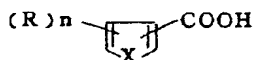


R expresses methyl group or a halogen atom among [type, X expresses an oxygen atom or a sulfur atom, and n expresses the integer of 1-8.]

(2)

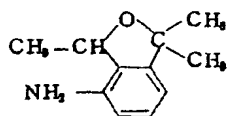
The manufacturing process of the substitution hetero ring carboxylic acid derivative of the claim 1 statement characterized by making out 1 shown by substitution hetero ring carboxylic acid [which

is shown by following general formula [II]] or its reactant derivative, and following formula [III], 1, and 3- trimethyl -2- oxa -4- amino in react.



[II]

R expresses methyl group or a halogen atom among [type, X expresses an oxygen atom or a sulfur atom, and n expresses the integer of 1-8.]



[III]

(3)

The disinfectant for plantation arts characterized by containing the substitution hetero ring carboxylic acid derivative of claim 1 publication as an active ingredient.

3. Detailed Explanation of Invention

<Field of the Invention>

This invention relates to the disinfectant for plantation arts which makes an active ingredient a substitution hetero ring carboxylic acid derivative, its manufacturing process, and it.

<The conventional technology>

That sterilization activity is accepted in a certain kind of carboxylic acid anilide derivative 14 G. A. Whites; Pesticide Biochemistry and Physiology, 26 (1980), said -- 5,880 (1975) -- said -- 25,188 (1986), J. L. Huppatz; Aust. J. Chem., and 86,186 (1988) -- E. It is indicated by reference, such as H. Pommer; Proceedings of the 2nd International IUPAC Congress of Pesticide Chemistry and 5,891 (1911).

<The problem which invention tends to solve>

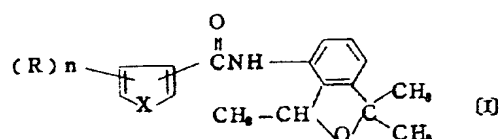
However, the compound illustrated by these reference is inadequate in respect of effect etc., it is hard to call it what should not necessarily be carried out satisfactory, and development of a medicine with few these faults is desired.

<The means for solving a problem>

The substitution hetero ring carboxylic acid derivative shown by the following general formula [I] found out having little outstanding sterilization activity of the above faults, and these inventors

resulted in this invention, as a result of examining many things that the compound which has the outstanding sterilization activity should be developed in view of such a situation.

That is, this invention offers the disinfectant for plantation arts which contains the substitution hetero ring carboxylic acid derivative (this invention compound is called hereafter) shown by the general formula [I], its manufacturing process, and it as an active ingredient.

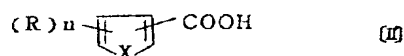


R expresses methyl group or a halogen atom among [type, X expresses an oxygen atom or a sulfur atom, and n expresses the integer of 1-8.]

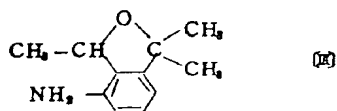
as vegetable disease which has an effect excellent in this invention compound -- for example sheath blight disease of a rice (*Rhizoctonia solani*), False sheath blight disease (*Rhizoctonia oryzae*, *R.solani* III B type), The rust disease of wheat (*Puccinia striiformis*, *P.graminis*, *P.recondita*, *P.hordei*), snow mould (*Typhula incarnata*, *T.ishikariensis*), Nakedness smut (*Ustilago tritici*, *U.nuda*), drooping disease of various crops (*Rhizoctonia solani*), Southern blight (*Corticium rolfsii*), A potato, the *Rhizoctonia* disease of a beat (*Rhizoctonia solani*), The morning star disease of a pear (*Gymnosporangium haraeum*), The failure disease of an apple (*Venturia inaequalis*), leaf blight, such as grass and a lawn (*Rhizoctonia solani*), Southern blight (*Corticium rolfsii*), Leaf rust disease (*Uromycestriifolii*), snow mould (*Typhula incarnata*, *T.ishikariensis*) etc. is mentioned.

Next, the manufacturing process of this invention compound is explained in detail.

This invention compound can be manufactured by making out 1 shown by substitution hetero ring carboxylic acid [which is shown by the general formula [II]], or its reactant derivative and formula [III], 1, and 3- trimethyl -2- oxa -4- amino in react.



[-- RX and n express the same meaning as the above among a formula.]



as the solvent used in the above-mentioned reaction although a solvent is not necessarily required -- for example

Hydrocarbon, such as benzene, toluene, and xylene

Halogenated hydrocarbon, such as Krol benzene, chlorination methylene, chloroform, and a carbon tetrachloride

Ether, such as diiso propyl ether, a tetra hydrofuran, and dioxane

Ketone, such as acetone and methyl ethyl ketone

Ester, such as ethyl acetate

Nitrile, such as acetonitrile

Dimethyl sulfoxide,

dimethylform amide,

It is water etc.,

Preferably, a tetra hydrofuran is mentioned.

out 1 quantity of trial agent used for above-mentioned reaction is indicated to be by formula [III], 1, and 3- trimethyl -2- oxa -4- amino in -- the range of the substitution hetero ring carboxylic acid shown by the general formula [II] to 1Eq or 0.4-1.5Eq of its reactant derivative is 5-1.1Eq preferably.

Although the above-mentioned reaction temperature can be taken arbitrarily, its flowing-back temperature of 0DEGC to reaction liquid is usually desirable.

As the substitution hetero ring carboxylic acid shown by the general formula [II] to be used, or its reactant derivative, corresponding carboxylic acid, an acid anhydride, an acid chloride, an acid bromide, carboxylate ester, etc. can be raised, and it can be made to react to the bottom of existence of suitable reaction aid according to the substitution hetero ring carboxylic acid shown by the general formula [II] to be used, or its reactant derivative.

For example, when using carboxylic acid, 1-(3- dimethylamino propyl) -3- ethyl carbodiimideMECHIODAIDO, dicyclohexylcarbodiimide, etc. can be used,

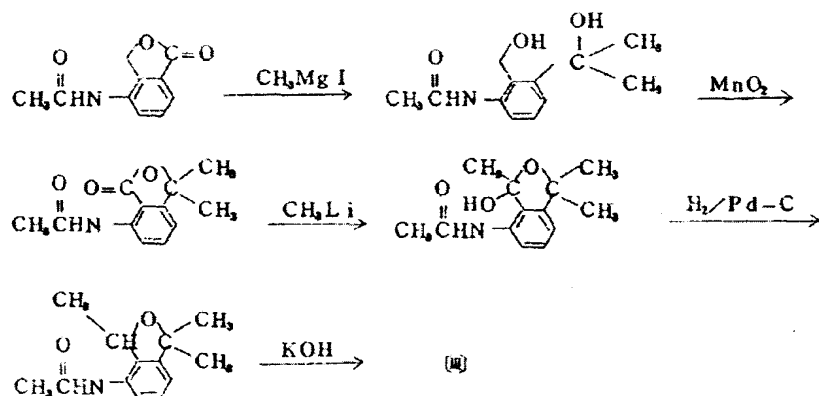
Moreover, when using carboxylate ester, hydrogenation sodium, sodium methylate, sodium ethylate, etc. can be used.

Furthermore, when using an acid halogenation thing or an acid anhydride, sodium hydroxide, water oxidization potassium, triethylamine, N- methylmorpholine, pyridine, etc. can be used.

Although these reaction aid is usually used in 2Eq from the amount of catalysts, it can react by 0.95-1.1Eq preferably.

After a reaction end can remove reaction aid or its reaction product by filtration or flush, if a solvent is distil(ed), it can obtain the substitution hetero ring carboxylic acid derivative shown by the general formula [II], and it can also refine it further by -- given to operation of chromatography, a re-crystal, etc. if needed.

In addition, the compound shown by the formula [III] which is the materials of this invention compound can leave 4- acetoaminophthalide indicated by Jean Vene and Jean Tirouflet. Compt. rend. 281, 911-12 (1950), and can be compounded in the following courses.



Although any ingredients of other may not be added but you may use as it is when using this invention compound as an active ingredient of a disinfectant, it mixes with the auxiliary agent for a tablet of a solid carrier, a liquid carrier, and a surface-active agent and others, and usually manufactures medicine and uses for an emulsion, a wettable powder agent, a suspension agent, a grain agent, a powder agent, liquid medicine, etc.

In these tablets, this invention compound is preferably contained 0.2-80% 0.1-99.9% by the weight ratio as an active ingredient.

As a solid carrier,

Kaolin clay,

attapulgit clay,

Bentonite,

Acid clay,

Pyrophyllite,

Talc,

Diatomite,

Calcite,

Corn cob powder,

Walnut shell flour,

Urea,

Ammonium sulfate,

Fine powder or granular things, such as synthetic water oxidization silicon, are raised,

As a liquid carrier,

Aromatic hydrocarbon, such as xylene and methylnaphthalene

Alcohol, such as iso propanol, an ethylene glycol, and cellosolve

Ketone, such as acetone, cyclo hexanone, and iso phorone

Plant oil, such as soybean oil and cottonseed cake oil,

dimethylsulfoxide,
Acetonitrile,
Water etc. is raised.

As the surface-active agent used for emulsification, distribution, a wet spreading, etc.,
alkyl sulfate ester salt,
alkyl (aryl) sulfonic acid salt,
dialkylsulfo succinic acid salt,
Poly oxy ethylene alkyl aryl ether phosphate ester salt,
Anionic surfactants, such as naphthalene sulfonic acid formalin condensate,
Poly oxy ethylene alkyl ether,
polyoxyethylenepolyoxy propylene block copolymer,
Sorbitan fatty acid ester,
Non-ion surface-active agents, such as poly oxy ethylene sorbitan fatty acid ester, etc. are raised.

As the auxiliary agent for a tablet,
Lignin-sulfonic-acid salt,
Alginic acid salt,
Polyvinyl alcohol,
Gum arabic,
CMC (carboxymethyl cellulose),
PAP (acid Lynn acid iso propyl) etc. is raised.

These tablets do not dilute, but are diluted with remaining as it is or water, and carry out the object for direct use to a vegetable object, or carry out the object for use to soil.

Furthermore, in detail, the above-mentioned tablet is sprinkled dust(ed) to a vegetable object, or it sprinkles, dust or granule application to the soil surface, or can be used with various forms, such as mixing with soil further after that if needed.

Moreover, when using as a seed processing agent, seed dressing processing, seed immersion processing, etc. can be carried out, and it can use.

Moreover, reinforcement of sterilization effect is also expectable by mixing with other disinfectants and using.

Furthermore, it can mix with an insecticide, a miticide agent, a nematicidal agent, a weed killer, a vegetable growth regulation agent, manure, and a soil improvement agent, and can also use.

In addition, this invention compound can be used as an active ingredient of disinfectants, such as a paddy field, Hataji, an orchard, a pasture, and a grass ground.

Although the amount of use changes with a climate condition, a tablet form, the time for use, a method, a place, object disease, object crops, etc. when using this invention compound as an active ingredient of a disinfectant,
Usually, 0.5-100g per a. is 1-50g preferably,

When an emulsion, a wettable powder agent, a suspension agent, liquid medicine, etc. are diluted with water and carry out the object for use, the concentration for use is 0.005-0.5% preferably 0.001-1%,
The object for use of a grain agent, the powder agent, etc. is carried out as it is, without diluting in any way.

<The effect of invention>

Since this invention compound shows outstanding effect to vegetable disease by the microbe belonging to various plant pathogens, especially Basidiomycetes, it can be used for various uses as an active ingredient of a disinfectant.

<Case of the operation>

Below, the example of manufacture, the example of a tablet, and the example of an examination explain this invention in more detail.

First, the example of manufacture is shown.

The example 1 (composition of a compound (8)) of manufacture

out 1, 1, and 3- trimethyl -2- oxa -4- amino in -- 80mg and pyridine 89mg were dissolved in tetra hydrofuran 5ml, and the liquid made to dissolve 2 and 4- dimethylfuran -3- carboxylic acid chloride 78mg in tetra hydrofuran 2ml was dropped under ice cool, agitating by 5 or less DEGC of inner temperature.

Then, it agitated at room temperature overnight, and, subsequently water and chloroform were added and extracted.

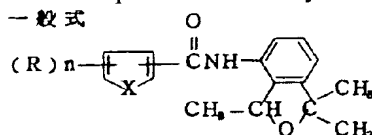
The organic layer was dried and condensed after chloride and water washed 5%.

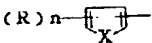



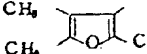


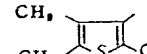
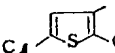
By refining a residual substance with silica gel thin layer chromatography, 116mg of N-(1, 1, 3 trimethyl -2- oxa -4- indanyl) -2 and 4- dimethylfuran -3- carboxylic amide was obtained.

Some of these invention compounds which can be manufactured according to the above manufacturing processes are shown in the 1st table.

1st Table

The compound shown by the following general formula



| 化合物番号 | (R)n-  | 融点 (°C) |
|-------|---|---------|
| (1) |  | 182.2 |
| (2) |  | 146.4 |
| (3) |  | 180.1 |
| (4) |  | 51.4 |
| (5) |  | 112.8 |
| (6) |  | ガラス状 |
| (7) |  | 46.5 |
| (8) |  | |

Next, the example of a tablet is shown.

In addition, the compound number of the 1st table shows this invention compound.

A part is a weight part.

The example 1 of a tablet

pulverization mixture is improved each 50 part of this invention compound (1) - (8), lignin-sulfone acid calcium 3 part, lauryl sulfuric acid sodium 2 part, and synthetic water oxidation silicon 46 part, and the wettable powder agents of each of 50% of active ingredients are obtained

The example 2 of a tablet

each 10 part of this invention compound (1) - (8), polyoxy ethylene styryl phenyl ether 14 part, dodecylbenzenesulfonic acid calcium 6 part, and xylene 70 part are often mixed, and the emulsions of each of 10% of active ingredients are obtained.

The example 3 of a tablet

This invention compound (1) After [- (8)] improving two parts, synthetic water oxidation silicon 1 part, lignin-sulfonic-acid calcium 2 part, bentonite 80 part, and kaolin clay 65 part

respectively pulverization mixture, adding water and kneading together, granulate dryness is carried out and the grain agents of each of 2% of active ingredients are obtained.

The example 4 of a tablet

wet milling is carried out and the suspensions of each of 25% of an active ingredient are obtained until it mixes 26 copies of each of this invention compound (1) - (8), polyoxy ethylene sorbitanmonooleate 3 copy, three copies of CMC, and 69 copies of water and a particle size becomes 5 microns or less.

The example 5 of a tablet

pulverization mixture is improved each 2 part of this invention compound (1) - (8), kaolin clay 88 part, and talc 10 part, and the powder agents of each of 2% of active ingredients are obtained.

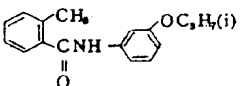
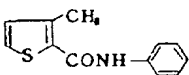
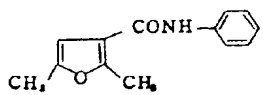
The example 6 of a tablet

each 10 part of this invention compound (1) - (8), polyoxy ethylene styryl phenyl ether 1 part, and water 89 part are mixed, and the liquid medicine of each of 10% of active ingredients is obtained.

Next, the example of an examination shows that this invention compound is useful as an active ingredient of a disinfectant.

In addition, the compound number of the 1st table shows this invention compound, and the compound sign of the 2nd table shows the compound used for comparison contrast.

2nd Table

| 化合物番号 | 化学構造式 | 備考 |
|-------|---|--|
| A |  | 市販殺菌剤 メプロニル |
| B |  | Pesticide Biochemistry and Physiology 5, 880 (1975) に記載の化合物 |
| C |  | Proceedings of the 2nd Inter- national IUPAC Congress of Pesticide Chemi- stry 5, 897 (1971) に記載の化合物 |

Controlling effect Moreover, bacteria, such as a letter meal of the onset of a disease of the test plant at the time of investigation, i.e., a leaf, and a stalk,

The example 1 of an examination

Rice sheath blight disease preventive effect examination

Sand loam was put in the plastic pot, sowing of the rice (Kinki No. 33) was carried out, and it raised for 20 days in the greenhouse.

The test compound used as the emulsion at seedling of the rice which 4-5 leaf developed according to the example 2 of a tablet was diluted with water, and was made into predetermined concentration, and foliage spraying of it was carried out so that it might adhere enough at leaf surface.

Pasting inoculation of the piece of bacteria-containing agar of rice sheath blight disease bacteria was carried out 4 hours after spraying.

It raised for four days after-inoculation 28DEGC and under humid, and controlling effect was investigated.

The result is shown in the 3rd table.

3rd Table

| 供試化合物 | 有効成分施用濃度 (ppm) | 防除効力 |
|-------|----------------|------|
| (2) | 50 | 5 |
| (8) | 50 | 5 |
| (4) | 50 | 5 |
| (5) | 50 | 5 |
| (6) | 50 | 5 |
| A | 50 | 8 |
| B | 50 | 1 |
| C | 50 | 2 |

The example 2 of an examination

The rice sheath blight disease osmosis shift effect examination

sand loam was put in the plastic pot, the rice (Kinki No. 33) was sow(ed), and it raised for eight weeks in the greenhouse.

The test compound made into the rice which 4-5 leaf developed at the wettable powder agent according to the example 1 of a tablet was diluted with water, the predetermined quantity was

raised in the greenhouse for after [irrigation] seven days in soil, and pasting inoculation of the piece of rice sheath blight disease bacteriabacteria-containing agar was carried out.

It raised for four days after [inoculation] 28DEGC, and under humid, and controlling effect was investigated.

The result is shown in the 4th table.

4th Table

| 供試化合物 | 有効成分施用量 (g/10a) | 防除効力 |
|-------|-----------------|------|
| (1) | 2 0 0 | 5 |
| (5) | 2 0 0 | 5 |
| (6) | 2 0 0 | 5 |
| A | 2 0 0 | 3 |
| B | 2 0 0 | 0 |
| C | 2 0 0 | 0 |

The example 3 of an examination

Kidney bean southern blight preventive effect examination

a plastic pot -- beforehand -- bran -- the southern blight original bacillus cultivated by the culture medium was well mixed with sand loam.

The kidney bean (Taisho sweet potato) was sow(ed) on it.

The test compound made into the wettable powder agent according to the example 1 of a tablet was diluted with water, and the predetermined quantity was irrigation(ed) in soil.

It raised in an after [irrigation] three-week greenhouse, and controlling effect was investigated according to the onset grade of the stalk of part near soil.

The result is shown in the 5th table.

5th Table

| 供試化合物 | 有効成分施用量 (g/10a) | 防除効力 |
|-------|-----------------|------|
| (1) | 5 0 0 | 5 |
| (2) | 5 0 0 | 5 |
| (3) | 5 0 0 | 5 |
| (4) | 5 0 0 | 5 |
| (5) | 5 0 0 | 5 |
| (6) | 5 0 0 | 5 |
| A | 5 0 0 | 8 |
| B | 5 0 0 | 1 |
| C | 5 0 0 | 1 |

The example 4 of an examination

wheat rust disease curative effect examination

Sand loam was put in the plastic pot, sowing of wheat (agriculture and forestry No. 78) was carried out, and it raised for ten days in the greenhouse.

The spore of wheat rust disease bacteria was inoculated into seedling of wheat which the 2-8th leaves developed.

It raised under after [inoculation] 23DEGC humid on the 1st, the test compound used as the emulsion according to the example 2 of a tablet was diluted with water, and was made into predetermined concentration, and foliage spraying of it was carried out so that it might adhere to leaf surface enough.

It raised for seven days under after [spraying] 28DEGC lighting, and controlling effect was investigated.

The result is shown in the 6th table.

6th Table

| 供試化合物 | 有効成分施用量 (ppm) | 防除効力 |
|-------|---------------|------|
| (1) | 5 0 0 | 5 |
| (2) | 5 0 0 | 5 |
| (3) | 5 0 0 | 5 |
| (4) | 5 0 0 | 5 |
| (5) | 5 0 0 | 5 |
| (6) | 5 0 0 | 5 |

A page [1st] continuation

(72) Inventor
Shigeo Nakamura
(72) Inventor
Kiyoto Maeda
(72) Inventor
Jinko Takano

